

EP 30500(5) o

XP-002287043

AN - 1986-045035 [07]

A - [001] 014 02& 032 034 040 062 064 071 087 089 135 137 229 231 246 27&
308 310 331 341 359 392 394 396 415 431 437 444 473 477 48- 512 541
542 545 575 597 602 604 608 688 721
- [002] 014 02& 032 034 040 061 062 064 087 089 135 137 229 231 246 27&
308 310 331 341 359 392 394 396 415 431 437 444 473 477 48- 512 541
542 545 575 597 602 604 608 688 721
- [003] 014 02& 032 034 040 041 046 047 062 064 087 089 135 137 229 231
246 27& 308 310 331 341 359 392 394 396 415 431 437 444 473 477 48-
512 541 542 545 575 597 602 604 608 721
- [004] 014 02& 032 034 040 041 046 047 062 063 064 087 088 089 135 137
229 231 246 27& 308 310 331 341 359 392 394 396 415 431 437 444 473
477 48- 512 541 542 545 575 597 602 604 608 721
- [005] 014 02& 032 034 040 062 063 064 087 088 089 135 137 229 231 246
27& 308 310 331 341 359 392 394 396 415 431 437 444 473 477 48- 512
541 542 545 575 597 602 604 608 721

AP - JP19840120345 19840611

CPY - HITD

DC - A14

DR - 0733-U 1694-U

FS - CPI

IC - C08K3/36 ; C08L27/12

KS - 0009 0205 0209 0210 0212 0218 0226 0241 0766 0843 0949 0956 0963 1239
2009 2020 2198 2218 2285 2300 2334 2421 2438 2493 2560 2600 2604 2607
2661 2667 2727 3156 3157 3168

MC - A04-E10 A08-C03 A08-R06A A11-C02B

PA - (HITD) HITACHI CABLE LTD

PN - JP60262845 A 19851226 DW198607 003pp

PR - JP19840120343 19840611; JP19840120345 19840611

XA - C1986-018873

XIC - C08K-003/36 ; C08L-027/12

AB - J60262845 Compsn. contains (1) fluoride resin contg. hydrogen, such as, vinylidene fluoride, vinyl fluoride, ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, ethylene-tetrachlorotrifluoro ethylene copolymer, or a mixt. of the resin and fluoride type elastomer, such as, tetrafluoroethylene-propylene copolymer, (2) silica, and (3) cross-linking accelerator.

- USE/ADVANTAGE - Compsn. is suitable for electron beam radiation crosslinking treatment. Polymer has strong mechanical properties, good processability, heat resistance and chemical stability. Treatment imparts thermal deformation resistance and good appearance to the resin moulded prods.

- In an example, a compsn. was prep'd. by mixing vinylidene fluoride polymer 70 wt.% tetrafluoroethylene-propylene copolymer 30 wt.%, triallyl isocyanurate 5 wt.% in an extruder at 280-310 deg.C. It was applied to electric wire to form an insulated wire and electron radiation crosslinked. (3pp Dwg.No.0/0)

IW - RADIATE CROSSLINK POLYFLUOROCARBON RESIN COMPOSITION COMPRISE POLYVINYLDENE FLUORIDE RESIN SILICA CROSSLINK ACCELERATE

IKW - RADIATE CROSSLINK POLYFLUOROCARBON RESIN COMPOSITION COMPRISE POLYVINYLDENE FLUORIDE RESIN SILICA CROSSLINK ACCELERATE

NC - 001

OPD - 1984-06-11

ORD - 1985-12-26

PAW - (HITD) HITACHI CABLE LTD

**TI - Radiation crosslinkable fluorocarbon] resin compsn. - comprising e.g.
vinylidene] fluoride resin, silica and crosslinking accelerator**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 60262845 A

(43) Date of publication of application: 26.12.85

(51) Int. CI

C08L 27/12**C08K 3/36**

(21) Application number: 59120343

(71) Applicant: HITACHI CABLE LTD

(22) Date of filing: 11.06.84

(72) Inventor: ANDO YOSHIYUKI
SEKI IKUO
YAGYU HIDEKI**(54) FLUORORESIN COMPOSITION CROSSLINKABLE
BY IRRADIATION****(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide the titled resin compsn. capable of yielding moldings having fine appearance, by incorporating hydrogen-contg. fluororesins, crosslinkers, and silica.

CONSTITUTION: 100pts.wt. hydrogen-contg. fluororesin (e.g., vinylidene fluoride polymer, ethylene/tetrafluoroethylene copolymer) (fluorine-contg.

elastomers such as tetrafluoroethylene/propylene copolymer may be used in combination), about 1W20pts.wt. crosslinker (pref. compds. contg. an allyl group, e.g., triallyl cyanurate), and about 0.01W20pts.wt. silica (pref. highly pure anhydrous silica powder prepnd. by burning refined silicon tetrachloride) are mixed. The resulting fluororesin compsn. is extruded while melt-kneading by the use of extruders, etc. and crosslinked by irradiation, yielding moldings.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-262845

⑬ Int.Cl.

C 08 L 27/12
C 08 K 3/36

識別記号

CAF

庁内整理番号

7349-4J
6681-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 放射線照射架橋可能なふっ素樹脂組成物

⑯ 特願 昭59-120343

⑰ 出願 昭59(1984)6月11日

⑱ 発明者 安藤 好幸 日立市日高町5丁目1番地 日立電線株式会社電線研究所内

⑲ 発明者 関 育雄 日立市日高町5丁目1番地 日立電線株式会社電線研究所内

⑳ 発明者 柳生 秀樹 日立市日高町5丁目1番地 日立電線株式会社電線研究所内

㉑ 出願人 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉒ 代理人 弁理士 佐藤 不二雄

明細書

1. 発明の名称 放射線照射架橋可能なふっ素樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 水素原子を含むふっ素樹脂あるいは水素原子を含むふっ素樹脂と含むふっ素エラストマとの混合物に、架橋促進剤およびシリカを含有せしめてなることを特徴とする放射線照射架橋可能なふっ素樹脂組成物。

(2) 水素原子を含むふっ素樹脂が、ふっ化ビニリデン重合体、ふっ化ビニリ重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体あるいはエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体から選ばれたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線照射架橋可能なふっ素樹脂組成物。

(3) 含むふっ素エラストマは、テトラフルオロエチレン-プロピレン系共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線照射架橋可能なふっ素樹脂組成物。

(4) 架橋促進剤は、アリル基を含有する化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線照射架橋可能なふっ素樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子線等の放射線の照射によって架橋可能なふっ素樹脂組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

水素原子を含むふっ素樹脂は、一般にふっ素樹脂の中でも特に機械的性質や加工性に優れ、また耐溶性、耐薬品性および耐熱性にも優れており、バランスのとれた材料である。このため、電線被覆材料をはじめ、フィルムやチューブに成形して各種分野に使用されている。

しかしながら、融点を越えるような高溶融気におかれた場合、外力により変形てしまい、高温での使用には限りがあった。

これを改善するため、電子線等の放射線を照射して架橋することが知られているが、放射線の照射により架橋と崩壊が同時に進行し、十分な架橋効

事を達成できない。

従って、アリル型化合物のような架橋促進剤を添加して架橋効率を向上することが試みられているが、単に架橋促進剤を添加して押出成形すると、高温での押出のため架橋促進剤の分解および局所的な凝集等により、架橋促進剤とふっ素樹脂とが反応を起し、成形品の外観が荒れ、良好な製品を得られないという問題がある。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は上記に基いてなされたものであり、良好な外観を有する成形品を得ることが可能なふっ素樹脂組成物の提供を目的とするものである。

[問題点を解決するための手段]

本発明のふっ素樹脂組成物は、水素原子を含むふっ素樹脂あるいは水素原子を含むふっ素樹脂と含ふっ素エラストマとの混合物に、架橋促進剤およびシリカを含有せしめてなるものである。

[作用]

本発明において、水素原子を含むふっ素樹脂は、ふっ化ビニリデン重合体、ふっ化ビニル重合体、

エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体あるいはエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体等から選ばれたものであり、これらは単独でもあるいは2種以上混合しても使用可能である。

また、本発明においては、上記水素原子を含むふっ素樹脂と含ふっ素エラストマとの混合物を使用することも可能である。

含ふっ素エラストマとしては特に限定されることなく、テトラフルオロエチレン-プロピレン系共重合体、ふっ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロパン系共重合体、ふっ化ビニレーン-クロロトリフルオロエチレン系共重合体、ふっ化ビニリデン-ベンタフルオロプロパン系共重合体、ポリフルオロアルキン基含有アクリレート系エラストマ、ポリフリオロアルキン基含有ポリシロキサン系エラストマ、テトラフルオロエチレン-ふっ化ビニリデン-プロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン-イソブチレン系共重合体、エチレン-ヘキサフルオロプロパン系共重合体、テトラフルオロエチレン-ブテン-1系共重合体、

テトラフルオロエチレン-エチルビニルエーテル系共重合体、含ふっ素フォスフォニトリル系エラストマ、テトラフルオロエチレン-フルオロビニルエーテル系共重合体等があげられる。

この中でもテトラフルオロエチレン-プロピレン系共重合体が特に好適であり、テトラフルオロエチレン/プロピレンの含有モル比としては、95/5~30/70、特に90/10~45/55の範囲から選定することが好ましい。

なお、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル系共重合体といった水素原子を含まないふっ素樹脂は放射線崩壊型であることから本発明から除外されることになる。

架橋促進剤としては、アリル基を含有する化合物が好適であり、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、トリアリルトリメゼート、テトラアリルビロメリテート等があげられる。

その添加量は、ふっ素樹脂あるいはふっ素樹脂と含ふっ素エラストマの混合物100重量部に対して1~20重量部の範囲が一般的である。

シリカは、ケイ酸およびケイ酸塩のことであり、通常ホワイトカーボンと呼ばれているものである。これらの中で、粒子径の小さいもの、水分量の少ないものが適当であり、特に、精製四塩化ケイ素の燃焼によって作られる高純度の熱水シリカが有効である。また、表面をメチル基等のアルキル基で覆って防湿化処理したものも有効である。

その添加量は、ふっ素樹脂あるいはふっ素樹脂と含ふっ素エラストマの混合物100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.05~1重量部の範囲が一般的である。

本発明においては、上記成分以外に過酸、金属酸化物、無機充填剤、着色剤等を配合することも可能である。

上記各種成分を所定量押出機に導入し、溶融混練しながら押出して得た成形品は極めて平滑な外観を有するものであることが発明者の実験により

確認されている。

とりわけ、含ふっ素エラストマと架橋促進剤およびシリカを予め均一に混合し、この混合部をふっ素樹脂と共に押出機に導入することにより、特に優れた外観の成形品を得られることが確認されている。

[実施例]

第1表の各種成分を各例に示すような配合割合でもって押出機に導入し、280～310℃の温度範囲で溶融混練を行い、ペレット化した。

このペレットを、バレル帯域1の温度260℃、バレル帯域2の温度270℃、バレル帯域3の温度280℃、クロスヘッド部温度320℃、ダイ部温度320℃、スクリュ回転数15r.p.m.に設定した押出機($40\text{ mm}\times\text{L/D}=20$ 、圧縮比=3)に導入し、外径0.8mmの導体外周に、厚さ0.2mmに押出被覆し、その後10Mradの電子線を照射して架橋絶縁電線を作成した。

各例の絶縁電線の外観を目視により監察した結果は第1表の下欄に示す通りである。

第1表

項目	実験例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
成 分	ふっ化ビニリデン共合体*1	100	70			100	80	
	エチレン-テトラフルオロエチレン共合体*2			100	80	60		100
	トリアリルイソシアヌレート	5	5	5	5	5	5	5
	テトラフルオロエチレン-プロピレン共合体*3		30		20	40		20
	シリカ*4 疎水シリカ*5	0.5	1		2			
評価結果	押出外観	良	良	良	良	良	不良	不良

*1:奥羽化学(株)KF1000

*2:旭硝子(株)アフロンCOPC-88A

*3:旭硝子(株)アフラス1000

*4:日本エロジル(株)エロジル200

*5:日本エロジル(株)エロジルR972

第1表から明らかな通り、本発明の範囲にある実施例1～5ではいずれも良好な押出外観であった。

[発明の効果]

以上説明してきた通り、本発明は水素原子を含むふっ素樹脂あるいは水素原子を含むふっ素樹脂と含ふっ素エラストマに架橋促進剤およびシリカを含有せしめた新成物を提供するものであり、これにより、高温での機械的特性に優れ、しかも外観の良好な架橋成形品を得ることが可能となる。

代理人弁理士 佐藤不二雄



THIS PAGE BLANK (USPTO)